

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(11) DE 32 18 130 A 1

(51) Int. Cl. 3:

C 07 D 405/06

DE 32 18 130 A 1

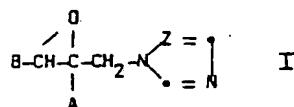
(21) Aktenzeichen: P 32 18 130.2  
(22) Anmeldetag: 14. 5. 82  
(43) Offenlegungstag: 17. 11. 83

(71) Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Janssen, Bernd, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Meyer, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 6802 Ladenburg, DE; Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Ammermann, Eberhard, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

(54) Azolylmethyloxirane, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide

Azolylmethyloxirane der Formel I



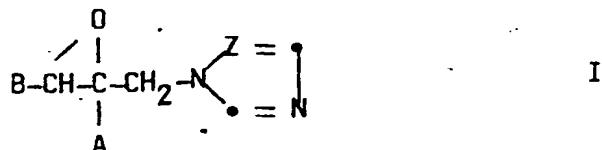
in der A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei der Phenylrest durch Halogen, Nitro, Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, Phenoxy oder den Phenylsulfonylrest substituiert sein kann. Z CH oder N bedeutet sowie deren pflanzenverträgliche Säure-additionssalze und Metallkomplexe und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten. (32 18 130)

DE 32 18 130 A 1

Patentansprüche

## 1. Azolylmethyloxirane der Formel I

5



10

in der

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei der Phenylrest durch Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, Phenoxy oder den Phenylsulfonylrest substituiert sein kann,

15

Z CH oder N bedeutet

sowie deren pflanzenverträgliche Säureadditionssalze  
20 und Metallkomplexe.

2. Azolylmethyloxirane der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A und B Phenyl oder durch Halogen oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl  
25 bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung der Azolylmethyloxirane der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

30

35

216/82 Sws/ro 12.05.1982

ra) ein Oxiran der Formel II

5



10

in der A und B die oben angegebene Bedeutung haben und L eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel III

15



20

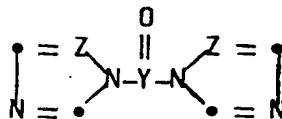
in der Me ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom bedeutet und Z für eine CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht, in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt und wenn Me ein Wasserstoffatom bedeutet, die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchführt, oder

25

30

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel II, in der A und B die oben angegebene Bedeutung haben und L für eine Hydroxygruppe steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV,

35



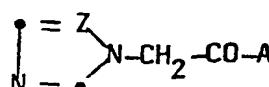
(IV)

5

in welcher Z für eine CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht und Y ein Kohlenstoffatom oder 10 ein Schwefelatom bedeutet, in einem aprotischen Lösungsmittel umgesetzt

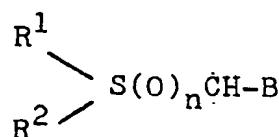
15 und die so erhaltenen Verbindungen ggf. in ihre pflanzenverträglichen Säureadditionssalze oder Metallkomplexe überführt.

- 20 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 25 a) eine Verbindung der allgemeinen Formel VI



(VI)

30 in welcher Z und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



(VII)

35

5

in welcher B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden voneinander sind, eine Methyl- oder Phenyl-Gruppe bedeuten und n Null oder Eins bedeutet, in einem Lösungsmittel umgesetzt, oder

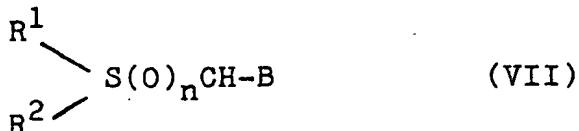
10

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel VIII



15

in welcher L und A die im vorhergehenden Anspruch angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



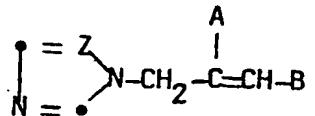
20

25

in welcher B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden voneinander sind, eine Methyl- oder Phenyl-Gruppe bedeuten und n Null oder Eins bedeutet, in einem Lösungsmittel umgesetzt und die daraus erhaltenen Produkte der allgemeinen Formel II gemäß dem vorhergehenden Anspruch weiter umgesetzt.

30

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel V



(V)

5

10 in welcher Z, A und B die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls unter Verwendung eines Katalysators in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt.

15 6. Fungizides Mittel, enthaltend ein Azolylmethyloxiran gemäß Anspruch 1.

15 7. Fungizides Mittel, enthaltend ein Azolylmethyloxiran gemäß Anspruch 1 und inerte Zusatzstoffe.

20 8. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge eines Azolylmethyloxirans der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pilze oder auf durch Pilzbefall bedrohte Materialien, Flächen, Pflanzen oder Saatgüter einwirken läßt.

25

30

35

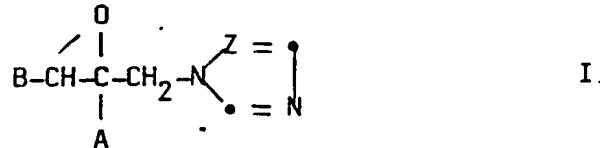
Azolylmethyloxirane, Verfahren zu ihrer Herstellung und  
diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azolylmethyl-  
5 oxirane, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Fungizide,  
die diese Verbindungen enthalten.

Es ist bekannt, Azolverbindungen, z.B. Azolylmethyl-  
carbinole oder Azolylmethylketone (DE-OS 24 31 407,  
10 FR-PS 22 49 616) als Fungizide zu verwenden. Ihre Wirkung  
ist jedoch unbefriedigend.

Es wurde gefunden, daß Azolylmethyloxirane der Formel I

15



20

in der

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig von-  
einander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Naphthyl, Biphenyl  
oder Phenyl bedeuten, wobei der Phenylrest durch Halogen,

25 Nitro, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis  
4 C-Atomen, Phenoxy oder den Phenylsulfonylrest substi-  
tuert sein kann, Z CH oder N bedeutet und deren  
pflanzenverträgliche Säureadditionssalze und Metall-  
komplexe eine gute fungizide Wirkungen haben.

30

Die neuen Verbindungen der Formel I enthalten chirale  
Zentren und werden im allgemeinen in Form von Racematen  
oder als Diastereomerengemische von erythro- sowie threo-  
-Formen erhalten.

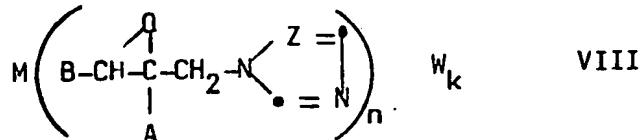
35

Die erythro- und threo-Diastereomeren lassen sich bei den neuen Verbindungen beispielsweise durch Löslichkeitsunterschiede oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren. Aus solchen einheitlichen Diastereomerenpaaren kann man mit bekannten Methoden einheitliche Enantiomere erhalten. Sowohl diese als auch ihre Gemische (Racemate) werden von der vorliegenden Erfindung umfaßt. Als fungizide Mittel kann man sowohl die einheitlichen Diastereomeren bzw. Enantiomeren wie auch deren Gemische verwenden.

A und B bedeuten beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl sek. Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, p-Biphenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-tert.-Butoxyphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl und 4-Phenylsulfonylphenyl.

Säureadditionssalze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrates, Phosphate, Oxalate oder Dodecyl-benzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions beliebig ist. Nichtphytotoxische Anionen werden bevorzugt. Sie werden hergestellt durch Umsetzung der Azolylmethyloxirane mit den entsprechenden Säuren. Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel

5



in der A, B und X die oben angegebene Bedeutung haben und  
 10 M ein Metall, z.B. Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen,  
 Kobalt oder Nickel bedeutet, W für das Anion einer an-  
 organischen Säure steht, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure,  
 Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure und n und k 1, 2,  
 15 3 oder 4 bedeuten. Sie werden hergestellt durch Umsetzung  
 der Azolylmethyloxirane mit den entsprechenden Metall-  
 salzen.

Die neuen fungiziden Verbindungen der Formel I lassen sich  
 herstellen, indem man

20

- Verfahren A -

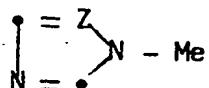
ein Oxiran der Formel II

25



worin A und B die oben angegebene Bedeutung haben und L  
 30 eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe wie Chlor,  
 Brom, Methylsulfonyloxy- oder 4-Methylphenylsulfonyloxy  
 darstellt, mit einem Azol der Formel III

35

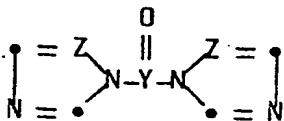


(III)

5

in der (Variante A1) Me ein Wasserstoffatom oder  
 (Variante A2) Me vorzugsweise ein Metallatom wie Natrium  
 10 oder Kalium darstellt, umsetzt, oder (Variante A3) die  
 Verbindung II, in der L eine Hydroxygruppe bedeutet, mit  
 einer Verbindung der Formel IV

15



(IV)

20

in der Y ein Kohlenstoff- oder ein Schwefelatom bedeutet,  
 umsetzt.

Das Verfahren A2 wird bevorzugt.

25

Die Reaktion nach Variante A1 erfolgt gegebenenfalls in  
 Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gege-  
 benenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen  
 Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbe-  
 schleunigers bei Temperaturen zwischen 10 und 120°C. Zu  
 den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören  
 Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon,  
 Nitrile wie Acetonitril, Ester wie Essigsäureethylester,  
 Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan,  
 35 Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Amide wie Dimethylform-

amid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, ferner Sulfolan oder entsprechenden Gemischen.

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende  
5 Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind bei-  
spielsweise Alkalihydroxide wie Lithium-, Natrium- oder  
Kaliumhydroxid; Alkalicarbonate wie Natrium- oder Kalium-  
carbonat oder Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, Über-  
schüsse an 1,2,4-Triazol, Pyridin oder 4-Dimethylamino-  
10 pyridin. Es können aber auch andere übliche Basen verwen-  
det werden.

Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metall-  
halogenide wie Natriumiodid oder Kaliumiodid, quaternäre  
15 Ammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumchlorid, -bromid oder  
-iodid, Benzyl-triethylammoniumchlorid oder -bromid oder  
Kronenether wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6,  
Dibenzo-18-Krone-6 oder Dicyclohexano-18-Krone-6 in Frage.

20 Die Umsetzungen werden im allgemeinen bei Temperaturen  
zwischen 10 und 120°C, drucklos oder unter Druck,  
kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt.

Die Reaktion nach Variante A2 erfolgt gegebenenfalls in  
25 Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und  
gegebenenfalls unter Zusatz einer starken anorganischen  
oder organischen Base bei Temperaturen zwischen -10 und  
+120°C. Zu den bevorzugten Lösungs- oder Verdünnungs-  
mitteln gehören Amide wie Dimethylformamid, Diethylform-  
30 amid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Methylpyrrolidi-  
don, Hexamethyl-phosphortriamid, Sulfoxide wie Dimethyl-  
sulfoxid und schließlich Sulfolan.

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende  
35 Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind bei-

spielsweise Alkalihydride wie Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrid, Alkaliamide wie Natrium- und Kaliumamid, ferner Natrium- oder Kalium-tert.-butoxid, Lithium-, Natrium- oder Kalium-Triphenylmethyl und Naphthalin-Lithium, -Natrium oder -Kalium.

5 Für die Reaktion nach Variante A3 kommen als Verdünnungsmittel polare organische Lösungsmittel wie Nitrile, z.B. Acetonitril, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid, Formamide, z.B. Dimethylformamide, Ketone, z.B. Aceton, Ether, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran und insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid und Chloroform in Frage.

15 15 Man arbeitet im allgemeinen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 80°C. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßigerweise beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

20 20 Bei der Durchführung des Verfahrens (Variante A3) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel II (L = OH), vorzugsweise etwa 1 Mol Sulfonyl-bis-1,2,4-triazol-(1)- bzw. -imidazol-(1) ein oder erzeugt Sulfonylbis-1,2,4-triazol-(1)- bzw. -imidazol-(1) in situ. Zur Isolierung der Verbindungen der Formel I wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit einem organischen Solvens aufgenommen und mit Wasser gewaschen.

25 25 Die Ausgangsverbindungen II sind neu.

30 30 Man stellt sie durch Epoxidierung von Olefinen der Formel IX her



Allgemeine Verfahren zur Synthese von Oxiranen aus

- 5 Olefine sind bekannt (z.B. Dittus in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI, 3, Seite 385 ff).

Unter den dort angegebenen oder entsprechend abgewandelten

- 10 Bedingungen oxidiert man die Olefine IX mit Peroxycarbon-  
säuren wie Perbenzoësäure, 3-Chlorperbenzoësäure, 4-Nitro-  
perbenzoësäure, Monoperphthalsäure, Peressigsäure, Per-  
propionsäure, Permaleinsäure, Monoperbernsteinsäure, Per-  
pelargonsäure oder Trifluorperessigsäure in indifferenten  
15 Lösungsmitteln, vorzugsweise chlorierten Kohlenwasser-  
stoffen, z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-  
kohlenstoff, Dichlorethan, aber gegebenenfalls auch in  
Essigsäure, Essigester, Aceton oder Dimethylformamid,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers wie Natrium-  
20 acetat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Di-  
natriumhydrogenphosphat. Man arbeitet zwischen 10 und  
100°C und katalysiert die Reaktion gegebenenfalls z.B. mit  
Jod, Natriumwolframat oder Licht. Zur Oxidation eignen  
sich auch alkalische Lösungen von Wasserstoffperoxid (ca.  
25 30 %ig) in Methanol, Ethanol, Aceton oder Acetonitril bei  
25 bis 30°C sowie Alkylhydroperoxide, z.B. tert.-Butyl-  
hydroperoxid, unter Zusatz eines Katalysators, z.B.  
Natriumwolframat, Perwolframsäure, Molybdäncarbonyl oder  
Vanadylacetylacetona. Die genannten Oxidationsmittel  
30 lassen sich z.T. in situ erzeugen.

Die Verbindungen IX sind weitgehend neu. Man stellt sie  
her, indem man Olefine der Formel X



nach prinzipiell bekannten Methoden in Allylposition

- 5 halogeniert oder oxidiert. Geeignete Halogenierungsreagenzien sind N-Chlor- und N-Bromsuccinimid in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan oder Methylenchlorid bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C. Zur Allyloxidation verwendet man
- 10 Perester wie Perbenzoësäure-tert.-butylester oder Peressigsäure-tert.-butylester in Anwesenheit eines Schwermetallsalzes wie z.B. Kupfer-I-Chlorid oder Kupfer-I-bromid. Man arbeitet in inerten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C.

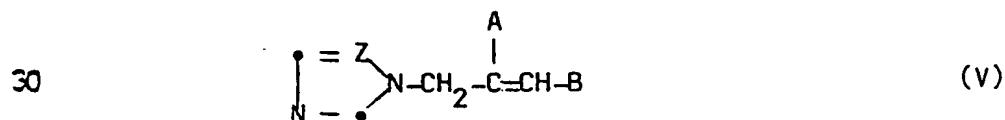
15

Die zum Teil noch unbekannten Verbindungen X lassen sich entsprechend allgemein bekannten Verfahren zur Olefinsynthese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972 Bd. V, 1b)

- 20 herstellen.

- Verfahren B -

- Zur Herstellung der neuen Azolylmethyloxirane der Formel I  
25 unterwirft man Verbindungen der Formel V,

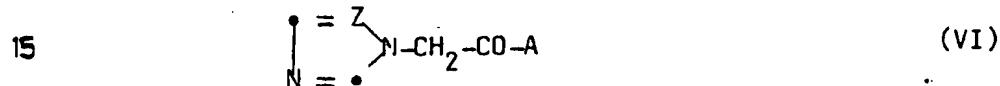


in der Z, A und B die oben angegebene Bedeutung haben, einer Epoxidierung, wie sie bereits unter Verfahren A zur Herstellung der Vorprodukte II beschrieben wurde.

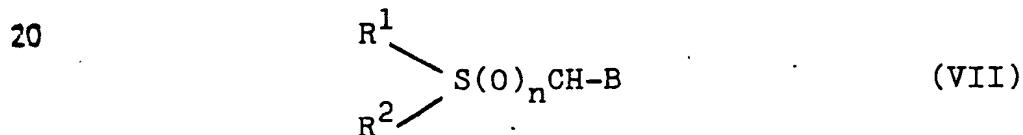
- 5 Die Ausgangsverbindungen V sind z.T. bekannt (DE-OS 26 52 313) oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Für das Verfahren C setzt man entweder

- 10 a) bekannte Azolylketone (z.B. DE-OS 20 63 857) der Formel VI



mit Schwefelderivaten der Formel VII um,



- 25 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, B und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Alkylidensulfurane VII (n = 0) und Alkyldien-Oxy-sulfurane VII (n = 1) werden nach bekannten allgemeinen Methoden (z.B. H.O. House, Modern Synthetic Reactions, 2nd Ed., W.A. Benjamin, Menlo Park 1972, S. 712 ff) *in situ* hergestellt und in inerten Lösungsmitteln, vorzugsweise Ethern wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Mischungen aus beiden oder in Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan oder Petrolethern bei

Temperaturen zwischen -78 und 30°C mit den bekannten Azolylketonen der Formel VI umgesetzt oder man setzt

b) Carbonylverbindungen der Formel VIII,

5



in der L und A die oben angegebene Bedeutung haben, in gleicher Weise wie dies für die Azolylketone VI näher ausgeführt ist mit Schwefelderivaten der Formel VII um. Die dabei erhaltenen Oxirane der Formel II werden dann nach den in Verfahren A beschriebenen Methoden in die neuen Azolylmethyloxirane I übergeführt.

- 15 Die so erhaltenen Verbindungen der Formel I werden nach üblichen Methoden isoliert, gegebenenfalls gereinigt und gegebenenfalls mit Säuren (oder Metallsalzen) zu Salzen (oder zu Metall-Komplexen) umgesetzt.
- 20 Die folgenden Beispiele und Vorschriften erläutern die Herstellung der neuen Verbindungen und ihrer Vorprodukte.

Vorschrift 1

- 25 In eine Lösung von 229 g 2,4-Dichlorbenzyltriphenylphosphoniumchlorid in 800 ml trockenem Methanol wurden bei 10°C 63,6 g Kalium-tert.-butylat in 300 ml trockenem Methanol eingetragen und nach einer halben Stunde 77,2 g 4-Chloracetophenon zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann bei Raumtemperatur das abgeschiedene Salz abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Durch Digerieren des Rückstandes mit Petrolether (50 bis 70°C) wurde vom Triphenylphosphinoxid abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingedampft.
- 35

Der Rückstand wurde in 1 l Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und mit 81,7 g N-Bromsuccinimid und 4 g 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde das Succinimid durch Filtration abgetrennt, 5 das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 73,4 g (38,8 %) Z-1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-brompropen-1 vom Schmelzpunkt 128°C.

10 Vorschrift 2

Zu 14,6 g Magnesiumspänen in 400 ml trockenem Diethylether werden 118 g 2,4-Dichlorbenzylchlorid bei Siedetemperatur zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 77,3 g 15 4-Chloracetophenon in 400 ml trockenem Diethylether gelöst, hinzu. Anschließend zersetzt man mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die organische Phase ab, wäscht sie neutral und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Rückstand in 1 l Toluol 20 aufgenommen und mit 4 g 4-Methylbenzolsulfonsäure am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Dehydratisierung, wird die Toluol-Phase mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand liefert aus Methanol 25 107 g (81,9 %) E-1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-propen-1 vom Schmelzpunkt 84 bis 85°C.

30 Vorschrift 3

104 g E-1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-propen-1 werden mit 62,3 g N-Bromsuccinimid und 5 g 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril in 1 l Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß gekocht, das ausgeschiedene Succinimid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft.

Behandeln des Rückstandes mit Methanol ergibt 91,5 g (69,4 %) Z-1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-brom-propen-1 vom Schmelzpunkt 128°C.

5 Vorschrift 4

10 58,9 g Z-1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-brom-propen-1 wurden mit 52,3 g 3-Chlorperoxybenzoësäure in 590 ml Chloroform unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde die Chloroform-Phase mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser säurefrei gewaschen, über Natrimsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt mit mit Methanol zwei Kristallfraktionen:

15 4.1 41,3 g (70,2 %) 2-Brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer A) vom Schmelzpunkt 98 bis 99°C.

und

20 4.2 12 g (20,4 %) 2-Brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer B) vom Schmelzpunkt 93 bis 95°C.

25 Beispiel 1

30 Eine Lösung von 10 g 2-Brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer A) in 50 ml N,N-Dimethylformamid wurde bei 100°C zu einer Schmelze aus 15,6 g Imidazol mit 1,37 g Natriummethylat, aus der man das freigesetzte Methanol zuvor abdestilliert hatte, zugetropft. Nach 8 Stunden wurde die Reaktionslösung auf Wasser gegeben und mit Essigsäureethylester extrahiert; die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natrumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde

an einer Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Methanol (100:2) chromatographiert. Die gereinigten Fraktionen wurden eingedampft und aus Diisopropylether kristallisiert. Man erhielt 4,6 g (47,5 %) 2-(1H-Imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer A) vom Schmelzpunkt 102 bis 103°C (Verbindung 1).

### Beispiel 2

10 6,2 g Imidazol und 1,3 g Natriumhydrid (50 %ige Dispersion in Mineralöl) wurden in 50 ml N,N-Dimethylformamid dispergiert und bei Raumtemperatur (20°C) mit einer Lösung aus 12 g 2-Brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer B) und 5 g Kaliumjodid in 50 ml N,N-Dimethylformamid versetzt. Nach 8 Stunden wurde die Reaktionslösung auf Wasser gegeben und mit Essigsäureethyl-ester extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

20 Der Rückstand wurde aus Diisopropylether umkristallisiert und lieferte 9,4 g (82,5 %) 2-(1H-Imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer B) vom Schmelzpunkt 109°C (Verbindung 2).

25

20,9 g 1,2,4-Triazol und 4,4 g Natriumhydrid (50 %ige Dispersion in Mineralöl) wurden in 150 ml N,N-Dimethylformamid dispergiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 39,2 g 2-Brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer A) und 16,6 g Kaliumjodid in 150 ml N,N-Dimethylformamid versetzt. Nach 8 Stunden wurde wie in Beispiel 2 aufgearbeitet und man erhielt aus Diisopropylether 31 g (81,9 %) 2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(4-

### Beispiel 3

<sup>1</sup>-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (Isomer A) vom Schmelzpunkt 119°C (Verbindung 3).

Entsprechend wurden diejenigen in der Tabelle angegebenen 5 Verbindungen hergestellt, deren Schmelzpunkte (Fp) angegeben sind. Ihre Struktur wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Analytik gesichert. Die Verbindungen, bei denen 10 keine Angaben zur physikalischen Chemie gemacht sind, können auf die gleiche Art und Weise wie bei den tatsächlich hergestellten Verbindungen erhalten werden; es kann erwartet werden, daß sie aufgrund ihrer ähnlichen Konstitution ähnliche Wirkungen wie die näher untersuchten Verbindungen haben.

15

20

25

30

35

Bei- spiel Nr.	A	B	Z	Diastereomer	Fp. [°C]	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$
1	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	A	102-103				
2	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	B	109				
3	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	A	119				
4	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	A	152-153				
5	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	A x 1/2 CuCl <sub>2</sub>	198-200				
6	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	143-144				
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	A	103				
8	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	A	107-108				
9	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	135				
10	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	A	138				
11	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	N	A	133-134				
12	CH <sub>3</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	B	113-117,5				
13	CH <sub>3</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	A	98-104				
14	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	79- 80				
15	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A x HCl	214-216				
16	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	A x HCl	148				
17	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	A	75				
18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	A	124				
19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2, 4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	A	95				
20	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	B	160-162				

Beispiel Nr.	A	B	Z	Diastereomer	Fp. [°C]
21	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	176-177
22	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	132-134
23	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	A	105-108
24	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	B	80- 85
25	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	A:B = 1:1	70- 81
26	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	100-152
27	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	105-107
28	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	A	101-113
29	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	A	108-111
30	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A x HCl	173
31	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	77
32	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	A	159-161
33	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	101-104
34	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	107-109
35	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	77- 78,5
36	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A x HCl	131-132
37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	A	108-110
38	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	130-132
39	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	105-106
40	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	A	116-118

Bei- spiel Nr.	A	B	Z	Diastereomer	Fp. [°C]
41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	114-115
42	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	A	106-110
43	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	163-165
44	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	A	115-120
45	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	115-120
46	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	112-117
47	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	115-119
48	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	114-116
49	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	B	179-181
50	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	135-139
51	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	B	219-223
52	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	B	210-213
53	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	108-110
54	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	A	
55	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	B	
56	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	A	
57	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	B	
58	4-(SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	A	
59	4-(SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	B	
60	4-(SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A	

Beispiel Nr.	A	B	Z	Diastereomer	Fp. [°C]
35	8	25	20	20	20
36	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	B
61	4-(SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	A
62	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	
63	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	
64	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	
65	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	
66	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	
67	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	
68	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	
69	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	
70	3,5-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	
71	3,5-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	
72	2-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	
73	2-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	
74	3,4-(O-CH <sub>2</sub> -O)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	
75	3,4-(O-CH <sub>2</sub> -O)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	N	
76	4-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH	
77	4-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	N	
78	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	
79	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N	
80	4-(O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH	

Beispiel Nr.	A	B	Z	Diastereomer	Fp. [ °C ]
81	4-(O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			N
82	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			CH
83	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			N
84	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>			CH
85	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>			N
86	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>			CH
87	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>			N
88	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			CH
89	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			N

Die neuen Verbindungen und ihre Salze und Metallkomplexverbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und

- 5 Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden. Ferner können sie auch im Materialschutz verwendet werden.
- 10 Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Bananen, Erdnüsse, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.
- 15

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten.

20

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Erysiphe polygoni an Bohnen, Sphaerotheca pannosa

25

an Rosen, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia solani an Baumwolle sowie Helminthosporiumarten an Getreide, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Rhynchosporium secale an Getreide, Venturia inaequalis (Apfelschorf), Botrytis cinerea an Erdbeeren und Reben, Septoria nodorum

30

an Getreide.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung

35

erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

- Folgende holz- und anstrichverfärbende Pilze, Moderfäule-  
5 pilze und holzzerstörende Pilze lassen sich beispielsweise mit den erfindungsgemäßen Mitteln bekämpfen:  
(*Aureobasidium pullulans*), *Sclerophoma pityophila*,  
*Ceratocystis spec.*, *Paecilomyces variotii*, *Hormiscium spec.*, *Stemphylium spec.*, *Phoma violacea*, *Cladosporium herbarum*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*,  
10 *Humicola grisea*, *Merulius lacrimans*, *coniophora puteana*, *Lentinus lepideus*, *Lenzites trabea*, *Trametes versicolor*, *Stereum hirsutum*, *Fomes annosus*.
- 15 Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten.  
20 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole),  
25 Paraffine (z.B. Erdölfaktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate);  
30 Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulga-

toren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 5 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.% Wirkstoff.
- 10 Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha. Die neuen Verbindungen können auch in Materialschutz eingesetzt werden. Bei der Anwendung der Wirkstoffe im Materialschutz, z.B. als Fungizide für Anstrichfarben und Weich-Polyvinylchlorid, betragen die Aufwandmengen 0,05
- 15 bis 5 % (Gew.%) Wirkstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu konservierenden Farben bzw. des mikrozid auszurüstenden Polyvinylchlorids. Die neuen Wirkstoffe können für den Holzschutz in Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen, angewendet werden.
- 20 Die Zubereitungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.% Wirkstoff, vorzugsweise 0,25 bis 50 %. Die Aufwandmengen betragen je nach Art des gewünschten Effektes 0,5 bis 8 g Wirkstoff je  $m^2$  zu schützender Holzoberfläche bzw. 50 bis 4000 g Wirkstoff/ $m^3$  Holz. Anstrichfarben enthalten 1,5 bis 2 Gew.% Wirkstoff. Zum Schutz von
- 25 Holzwerkstoffen werden die Wirkstoffe als Emulsion oder im Untermischverfahren dem Klebstoff in Mengen von 2 bis 6 Gew.% zugesetzt.
- 30 Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt durch Streichen, Spritzen, Sprühen, Tauchen oder Druckimprägnierungs- oder Diffusionsverfahren.
- 35 Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen,

"Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

5 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 5 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- II. 10 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 7 werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gewichtsteilen Xylol, 6 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.
- III. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wässrige Dispersion.
- IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wässrige Dispersion.

- 5 V. 80 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 14 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- 10 VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 15 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 15 VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 16 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 20 VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 18 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wässrige Dispersion.
- 25 IX. 20 Teile der Verbindung des Beispiels 40 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen

Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

X Zur Herstellung eines ölichen Holzschutzmittels mit 5 1 % Wirkstoff wird zunächst 1 Teil (Gewichtsteil) des Wirkstoffs 42 unter leichtem Erwärmen in 55 Teilen einer aromatenreichen Benzinfaktion gelöst. Anschließend werden 10 Teile eines Alkydharzes zugefügt und bei Raumtemperatur mit Testbenzin auf 100 Teile 10 ergänzt.

In entsprechender Weise werden ölige Holzschutzmittel mit 0,25 bis 5 Gew.% des Wirkstoffs hergestellt.

15 Zur Herstellung wasserabweisender Imprägnieranstriche können den ölichen Holzschutzmitteln sog. "water repellents" zugesetzt werden. Geeignete Substanzen sind beispielsweise Zinkstearat, Aluminiumstearat, Wachse. Ferner können zur Erzielung von Farbeffekten 20 anorganische oder organische Pigmente in die Formulierungen eingearbeitet werden.

Zum Schutz des Holzes gegen Pilzbefall werden üblicherweise 25 50 bis 200 ml der angeführten ölichen Holzschutzmittel je  $m^2$  Holzoberfläche durch Streichen, Spritzen oder Tauchen aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsfällen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, 30 wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfundungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

5

Fungizide, die mit den erfundungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Schwefel,

- 10 Dithiocarbamate und deren Derivate, wie  
Ferridimethyldithiocarbamat,  
Zinkdimethyldithiocarbamat,  
Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat und  
Zinkethylenbisdithiocarbamat,  
15 Tetramethylthiuramdisulfide,  
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)  
und  
N,N'-Polyethylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,  
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),  
20 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivate, wie

- 25 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

heterocyclische Substanzen, wie

- 30 N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydropthalimid,  
N-Trichlormethylthio-tetrahydropthalimid,  
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat  
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin  
0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat  
35 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-  
-1,2,4-triazol)

- 2,3-Dicyano-1,4-Dithioanthrachinon  
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin  
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester  
4-(2-Chlorphenylhydrazone)-3-methyl-5-isoxazolon
- 5 Pyridin-2-thio-1-oxid  
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
- 10 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin  
2-(Furyl-(2))-benzimidazol  
Piperazin-1,4-diylibis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl))-formamid  
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
- 15 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol  
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
sowie verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat
- 20 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-  
-glutarimid  
Hexachlorbenzol  
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwe-  
felsäurediamid
- 25 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2-Methyl-benzoësäure-anilid  
2-Jod-benzoësäure-anilid  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan  
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
- 30 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze  
DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,  
DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-  
-methylester,  
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,
- 35

- 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-di-methylbutan-2-on,  
 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-di-methylbutan-2-ol,  
 5 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrol-acton,  
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff,  
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-  
 10 amid,  
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,  
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,  
 15 5-Methoxymethyl-5-methyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,  
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methyl-propyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin.  
 20 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal  
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-2H-1,2,4-triazol  
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol.  
 25  
 Organozinnverbindungen, wie Tributylzinnoxid und Tributyl-zinnbenzoat  
 Methylenbisthiocyanat  
 30 Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid  
 Cetyl-pyridiniumchlorid  
 Chlorierte Phenole, wie Tetra- und Pentachlorphenol  
 Tetrachlorisophthalsäure-dinitril  
 35 2-Halogenbenzoësäureanilid  
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-amid

N,N-Dimethyl-N'-phenyl-(N-fluormethylthio)-sulfamid  
N-Phenyl-N,N'-dimethyl-N'-fluordichlormethyl-thiosulfonyl-  
-diamid  
Benzimidazol-2-carbaminsäure-methylester  
5 2-Thiocyanomethyl-thiobenzothiazol  
Kupfernaphthenat  
Kupfer-6-oxychinolin  
Alkali- und Metallsalze des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-di-  
azenumoxide

10

Für die folgenden Versuche wurden zu Vergleichszwecken die  
bekannten Wirkstoffe

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)-ethan-1-ol A  
(FR-22 49 616) und

15 (2,4-Dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methylketon B  
(DE-OS 24 31 407)  
verwendet.

#### Versuch 1

20 Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der  
Sorte "Jubilar" wurden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 %  
(Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trocken-  
25 substanz enthielt, besprüht und 24 Stunden nach dem An-  
trocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizen-  
mehltaus (Erysiphe graminis var. tritici) bestäubt. Die  
Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei  
Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relati-  
30 ver Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das  
Ausmaß der Mehltauentwicklung ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigte, daß beispielsweise die  
Verbindungen 1, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 42, 44 und 46  
35 bei Anwendung als 0,025; 0,006; 0,0015 %igen Spritzbrühen

„eine bessere fungizide Wirkung hatten (beispielsweise 100 %ige Wirkung) als die Wirkstoffe A oder B (beispielsweise 90 %ige Wirkung).

5 Versuch 2

Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Jubilar" wurden mit Sporen des Braunrostes (Puccinia recondita) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschlüche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden anschließend mit wässrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigte, daß die Verbindungen 3, 4, 6, 10, 11, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 41, 42, 43, 44 und 25 46 bei Anwendung als 0,025; 0,006; 0,0015 %ige Spritzbrühen eine bessere fungizide Wirkung (beispielsweise 10 %ige Wirkung) hatten als die Wirkstoffe A oder B (beispielsweise 50 %ige Wirkung).

30 Versuch 3

Wirksamkeit gegen Gurkenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" wurden im Zweiblattstadium mit einer Sporensuspension des Gurkenmehltaus (Erysiphe

"cichoracearum) besprüht. Nach etwa 20 Stunden wurden die Versuchspflanzen mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, bis zur Tropfnässe besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden sie anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 70 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der neuen Stoffe wurde das Ausmaß der Pilzentwicklung nach 21 Tagen beurteilt.

10

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise die Verbindungen 1, 4, 6, 10, 11, 12, 14, 15, 18 19, 28, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44 und 45 bei Anwendung als 0,025 %ige Spritzbrühe eine gute fungizide Wirkung hatten (beispielsweise 100 %ige Wirkung).

15

#### Versuch 4

##### Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprika

20

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 bis 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wässrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnäss gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cenerea besprüht und bei 22 bis 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätter bedeckten.

25

30

Das Ergebnis des Versuches zeigte, daß beispielsweise die Verbindungen 1, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 19, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 44 und 46 bei Anwendung als 0,05 %ige Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung

35

hatten (beispielsweise 97 %ige Wirkung) als die Wirkstoffe A oder B (beispielsweise 70 %ige Wirkung).

### Versuch 5

5

Filtrerpapierscheiben mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Stärke von 1 mm werden mit 0,2 ml Lösungen getränkt, die jeweils 200 Teile Wirkstoff je Million Teile Lösung (ppm) enthalten. Die Scheiben werden dann auf einem

10 2 %igen Malzextraktagar in Petrischalen gelegt, die zuvor getrennt mit Sporen des holzverfärbenden Pilzes *Pullularia pullulans* beimpft wurden. Anschließend werden die Schalen 3 Tage lang bei 22 bis 24°C bebrütet. Nach dieser Zeit hat sich der Pilz in den Kontrollschenalen sehr gut entwickelt.

15

Die fungizide Wirksamkeit der Wirkstoffe wird anhand der um die Filtrerpapierscheiben herum entstandenen pilzfreien Zonen (Hemmhöfe) wie folgt beurteilt:

- 20 - kein Hemmhof (keine fungizide Wirksamkeit)  
+ kleiner Hemmhof 2 mm (geringe fungizide Wirksamkeit)  
++ mittlerer Hemmhof 2 bis 6 mm (gute fungizide Wirksamkeit)  
25 +++ großer Hemmhof 6 mm (sehr gute fungizide Wirksamkeit)

Wirkstoff Nr.	Wirksamkeit gegen <i>Pullularia pullulans</i>
------------------	--

30

22	+++
42	+++
50	+++

Kontrolle

-

35

Versuch 6

Die Wirkstoffe werden in Aceton gelöst, in Mengen von 40 ppm einem verflüssigten 5 %igen Malzextraktagar zugesetzt. Der Agar wird in Petrischalen ausgegossen und nach dem Erstarren werden die fungizidhaltigen Nähragarplatten zentral mit Myzel der holzzerstörenden Pilze *Conichora puteana* und *Trametes versicolor*, des Moderfäule und Stockflecken verursachenden Pilzes *Chaetomium globosum* sowie 10 mit Sporen des grünen Holzschwämms *Trichoderma viride* beimpft.

Nach fünftägiger Bebrütung der Schalen bei 25°C wird die Entwicklung der Pilzkolonien auf dem Nährboden im Vergleich mit der Kontrolle (ohne Wirkstoff-Zusatz) beurteilt:

- 0 = kein Pilzwachstum (Pilzmyzel abgetötet)
- 1 = geringes Pilzwachstum (bis 1/3 der Agaroberfläche bewachsen)
- 20 3 = mittleres Pilzwachstum (bis 2/3 der Agaroberfläche bewachsen)
- 5 = ungehemmtes Pilzwachstum (gesamte Agaroberfläche bewachsen)

25

30

35

6  
10  
14  
18  
20  
25  
30  
35

Wirkstoff Nr.	Wirksamkeit gegen ...		
	<i>Coniophora cerebella</i>	<i>Trametes versicolor</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
10	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	3
22	1	0	1
23	0	0	0
42	0	0	0
44	0	0	1
45	0	0	1
46	0	0	0
48	0	0	0
49	0	0	1
50	0	0	0
Kontrolle (ohne Wirk- stoff)	5	5	5